

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—67519

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 33/04

識別記号

庁内整理番号
6765—4G

④ 公開 昭和55年(1980)5月21日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ けい素の精製法

① 特 願 昭54—142873

② 出 願 昭54(1979)11月6日

優先権主張 ③ 1978年11月9日 ③ イタリア
(IT) ④ 29622A/78⑦ 発 明 者 ルイジ・ペロシーニ
イタリア国ノバラ・フオンタネ
ト・ピア・ア・ボルタ8

⑦ 発 明 者 アレッサンドロ・パリーシ

⑦ 発 明 者 セルジオ・ピッツツイーニ

イタリア国バレーセ・セスト・
カレンデ・ピア・ピーニ19⑩ 出 願 人 モンテデイソン・エツセ・ピ・
アイタリア国ミラノ・フオロ・ブ
オナパルテ31

⑭ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 けい素の精製法

2. 特許請求の範囲

1. けい素を溶融状態でバリウムの炭酸塩および(又は)酸化物および(又は)水酸化物と反応させ、次いで冷却、粉碎したのちこれを1種又は2種以上の希無機酸により浸出させることを特徴とするけい素の精製法。

2. 反応の間、酸素および水蒸気から選択される酸化気体を溶融物中に吹き入れることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. バリウムの炭酸塩および(又は)酸化物および(又は)水酸化物との反応が1550~2000℃範囲の温度で実施されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. バリウムの炭酸塩および(又は)酸化物および(又は)水酸化物が精製しようとするけい素に関し5~30重量%範囲の量で添加されることを

特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 浸出が、塩酸、ふつ化水素酸、硝酸、硫酸又はこれらの混合物の中から選択される酸によつて実施されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 特許請求の範囲第1項~5項いずれか記載の方法によつて製造されるけい素であつて、B含量が5 ppmw 以下、Al含量が1 ppmw 未満、P含量が1 ppmw 以下、そして他の金属不純物の全含量が15 ppmw 未満であるソーラーグレードのけい素。

3. 発明の詳細な説明

本発明はけい素を精製する方法に係わり、更に特定するなら、ソーラーグレードのけい素を得るために冶金学グレードのけい素を精製する方法に係わる。

けい素は、光電池効果によつて電気エネルギーを発生する太陽電池すなわち太陽エネルギーを電気に直接変換させる装置の製造に出発原料として

用いることができる。

他方、太陽電池に適したソーラーグレードのけい素と呼ばれるけい素は無論、冶金学グレードのけい素よりはるかに高い化学的純度を有さねばならないが、しかし電子工学グレードのけい素よりも全不純物量が多くてもよいことが知られている。

既知の如く、もし、電子工学グレードのけい素すなわち今日電子工学適用物向けに製造され商品化されているけい素を太陽電池の製造に用いるなら、そのようにして得られたキロワット時 (kWh) の価格は、在来法に従って得られる kWh の価格よりも高い。

太陽熱利用用途向けけい素すなわちエネルギー発生手段としてのけい素を製造する際考慮すべき別の基本パラメータは、その製造プロセスによってけい素に導入されるエネルギー含量である。而して、それは無論、太陽電池が供与することのできるエネルギーよりもはるかに低くなければならない。該エネルギー含量は、装置がその自由のエネルギー含量に等しい量でエネルギーを発生する

3

物例えばアルミニウム、ほう素およびりんを除去するのに有効であるとはいまだ実証されていない。

それ故、本発明の目的は、冶金学グレードのけい素を精製してソーラーグレードのけい素を取得することのできる簡単且つ経済的な方法を提供することである。

本発明の別の目的は、冶金学グレードのけい素を精製する方法であつて、アルミニウム、ほう素およびりんの如き不純物に対して特に効果的となりうる方法を提供することである。

而して、冶金学グレードのけい素を溶融状態で、バリウムの炭酸塩および（又は）酸化物および（又は）水酸化物で処理し、冷却、粉碎後これを希無機酸で浸出するなら、該けい素中に含まれる不純物（例 A l、P、B、F e、T i、C r、V、Z r および N i）が効果的に除去されうることを発見した。

特に、このように処理することにより、A l 含量が 1 ppmw（百万重量部当りの部数）未満に、また P 含量が 1 ppmw 又はそれ以下に、B 含量が

5

特開 昭55-67519(2)

ために作動する期間すなわち「投資回収期間」として知られる要素によつて固定される。かかる期間は目下のところ約 10 年である。電子工学グレードのけい素を製造するのに今日用いられている方法で、水素と塩素との反応により冶金学グレードのけい素からトリクロロシランを製造し引続き抵抗加熱反応器で棒形状のけい素を精製析出させることよりなる方法を分析すると、エネルギーの 90% 以上がこのけい素析出で消費されることがわかる。従つて、光電変換によつて得られるエネルギーが他の給源より得られるエネルギーと競合する如きコストで冶金学グレードのけい素を精製することのできる方法は実用上明らかに重要である。

冶金学グレードのけい素を出発原料としてソーラーグレードのけい素を製造すべく提案された方法は、酸による洗浄、スコリフアイニング（溶融）反応気体の吹き込み又は減圧蒸発を概ね基礎とする。しかしながら、かかる方法は、ソーラーグレードのけい素中に在つて特に有害な或る種の不純

4

5 ppmw 又はそれ以下に減少し、同時に他の金属不純物の全含量が 15 ppmw 未満に減少しうることを見出した。

それ故、本発明の範囲は、けい素を溶融状態でバリウムの炭酸塩および（又は）酸化物および（又は）水酸化物と反応させ、次いで冷却、粉碎後これを 1 種又は 2 種以上の希無機酸で浸出することを特徴とするけい素の精製法を提供することである。

實際上、本発明の方法は、アーク炉において炭素還元により製造される冶金学グレードのけい素を精製するのに用いることができる。

一例として、冶金学グレードのけい素に含まれる不純物は概ね次の如くである：

B = 20 ~ 40 ppmw、A l = 20,000 ~ 30,000 ppmw、
P = 50 ~ 100 ppmw、T i = 1000 ~ 2,000 ppmw、
V = 800 ~ 1,200 ppmw、C r = 2,000 ~ 25,000 ppmw、
F e = 30,000 ~ 40,000 ppmw、N i = 1,500 ~ 1,800 ppmw、Z r = 80 ~ 100 ppmw。

本発明方法の具体化において、B a の炭酸塩お

6

よび（又は）酸化物および（又は）水酸化物の添加は直接取鍋内で遂行することができ、このものに、アーク炉で製造されたけい素が注ぎ入れられる。

別法として、冶金学グレードのけい素を出発原料とし、これを適当な炉で溶融したのち、該溶融物を、予めBaの炭酸塩および（又は）酸化物および（又は）水酸化物の入った容器に注ぎ入れるか或は容器に該溶融物を注ぎ入れたあとで上記のBa化合物を入れることができる。

他の具体化において、粉末状又は塊状のけい素をバリウムの炭酸塩および（又は）酸化物および（又は）水酸化物と混合し、次いでこのようにして得られた系を溶融することができる。

処理の間、溶融物の温度を1550～2000℃好ましくは1600～1750℃に保つ。

バリウムの炭酸塩および（又は）酸化物および（又は）水酸化物の添加量はけい素中の不純分によつて異なるが、一般には、精製しようとするけい素の重量に対し5～50重量%である。

7

浸出終了後、洗浄、戸過したけい素は、B含量5 ppmw以下、P含量1 ppmw以下、Al含量1 ppmw未満、そして他の金属不純物の全含量15 ppmw未満で取得される。

本発明に従つた方法は、電子工学グレードのけい素を製造するのに必要とされる析出プロセスを排除することができるため、生成したけい素の「投資回収期間」を激烈に短縮し、かくしてけい素を太陽熱利用用途に使用しうるものとする。

本発明の方法は、冶金学グレードのけい素を大量生産することに関して特に有利であるが、しかし小型の炉にも適用されうる。

本発明に従つて精製したけい素は方向性凝固に付すことができ、それによつて太陽電池の直接製造に適した多結晶が得られる。

本発明の利点および特徴を更に説示するために下記例を示すが、しかしそれによつて本発明を限定するつもりはない。

例 1

冶金学グレードのけい素200kgを取鍋に1550

特開 昭55-67519 公

処理の間、溶融物は適宜攪拌下に保持すべきであり、また該攪拌は、容器の底部から酸化気体好ましくは水蒸気又は酸素を吹き入れることによつて有利に達成される。事実、酸化気体の存在は高度の精製をもたらしうる。

時間(hr)にして1けたオーダー例えば1～6時間程度処理したのち、溶融物をインゴットモールドに注ぎ入れ、好ましくは室温に冷却せしめる。

冷却後、得られたインゴットを機械的粉砕に付す。生成せる塊状物の寸法は臨界的でないが、一般に、良好な結果は、数cm例えば5～10cmの塊状寸法を以て達成される。

このようにして得られた塊状物は、希無塩酸例えば塩酸、ふつ化水素酸、硝酸、硫酸又はこれらの混合物によつて浸出せしめられる。

浸出は、室温～80℃範囲の温度で、通常5～20%の酸水溶液を用い、また1.5～5範囲の酸溶液/けい素重量比を以て実施される。浸出期間は温度の逆関数であり、通常20～50時間の範囲である。

8

℃の温度で注ぎ入れた。

質量分光光度計により測定した、試料に関する主な不純物の平均含量(ppmw)は次の如くであつた：

B=261; Al=22600; P=838; Ti=1410; V=938; Cr=2240; Fe=34500; Ni=1660; Zr=903。

取鍋の底部にBaCO₃ 40kgを予め導入しておいた。

取鍋の底部から酸素を吹き入れることによつて、溶融物の攪拌を行つた。反応を1時間実施したのち、この溶融物をインゴットモールドに注ぎ入れ、冷却せしめた。

このようにして得られたけい素を約20～50mmの大きさに粉砕した。かかる細片を、10重量%のHClと10重量%のHFを含有する水溶液400L中で48時間熟成した。

このようにして0.5～2mmの粒度を有するけい素粉末が得られた。次いで、これを洗浄し、戸過した。

10

質量分光光度計によつて測定した不純物の含量 (ppmw) は次の如くであつた。B=4; Al=0.1; P=0.1; Ti<0.018; V<0.015; Cr<0.04; Fe<0.6; Ni<0.5; Zr<0.07。

例 2

冶金学グレードのけい素を出発原料として用いた。

質量分光光度計により測定したその主な不純物の含量 (ppmw) は次の如くであつた：

B=20; Al=24,000; P=60; Ti=2200; V=1000; Cr=2600; Fe=16000; Ni=1800; Zr=110。

50ミクロンより小さな寸法にまで粉砕したこのけい素1000gをBaO 200gと混合した。得られた混合物を石英るつぽに入れ、高周波炉により約1600℃の温度で溶融し、3時間反応を行つた。

冷却し、10~30mm寸法にまで粉砕したのち、けい素を、10重量%のHClと10重量%のHFを含有する水溶液2ℓ中で攪拌下24時間熟成させた。

11

特開 昭55-67519(4)

かくして、0.5~2mmの粒度を有するけい素粉末を得ることができた。これを洗浄、戸過した。

質量分光光度計によつて測定した不純物の含量 (ppmw) は次の如くであつた：

B=5; Al=0.2; P=1; Ti<0.018; V<0.015; Cr<0.04; Fe<0.6; Ni<0.5; Zr<0.07。

代理人の氏名 倉 内 義 弘

同 倉 橋 咲

12